

23 - SCHRÖDINGERLIKNINGEN

Komplekse indreprodukt tar litt tid å venne seg til. Men det har en anvendelse som er ekstremt viktig, nemlig kvantekjemi. Kvantedatamaskinen er på vei:

https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_computing

så her er det ingenting å somle med; alle sivinger må vite litt om kvantekjemi. Et moderne studium av kjemi er selvfølgelig utenkelig uten kvantekjemi, og det er umulig å forstå en transistor uten kvantekjemi. Det sies at ingen forstår kvantekjemi. Akkurat nå er jeg den eneste her som ikke forstår kvantekjemi, og etter eksamen kommer heller ikke dere til å forstå kvantekjemi, og så kan dere gå ut i verden og spre deres uvitenhet. Det kan være lurt å lese litt om de forskjellige historiske eksperimentene som har ledet frem til dette rare og abstrakte rammeverket:

https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_mechanics

https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_quantum_mechanics

kvantekjemi bygger på postulatet at alt som er verdt å vite om en partikkel kan hales ut av partikkelens komplekse **partikkelbølgefunksjon**:

https://en.wikipedia.org/wiki/Wave_function

Denne kalles $\Psi(x, t)$ (uttales "psi") og finnes ved å løse den berømte **schrödingerlikningen**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x)\Psi(x, t)$$

Her er m er partikkelens masse og $\hbar = 1.054571817... \cdot 10^{-34}$ Plancks reduserte konstant. Funksjonen V er et energipotensiale som for enkelhets skyld ikke skal avhenge av tiden t . Schrödingerlikningen kan utledes fra Wiener, Dirac og Feynmans veiintegralekonsept:

https://en.wikipedia.org/wiki/Path_integral_formulation

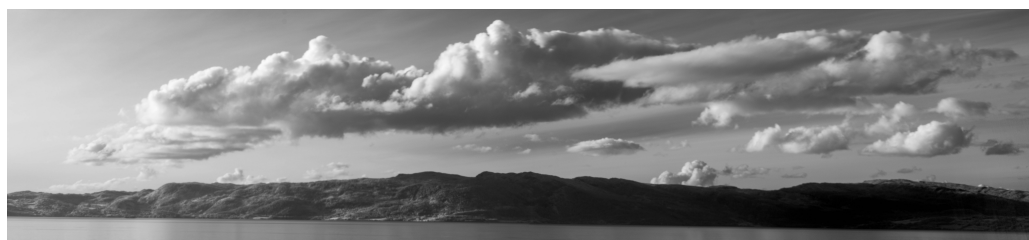
men det er for komplisert for oss. Løsningen Ψ har ingen direkte fysiske tolkinger, men $|\Psi|^2 = \overline{\Psi}\Psi$ tolkes som **sannsynlighetstettheten for partikkelens posisjon**. Dette kalles bornfortolkningen, etter Max Born. Dersom partikkelen kan befinne seg et sted langs x -aksen, er sannsynligheten for at den befinner seg mellom a og b gitt ved

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx.$$

1 Forklar at vi må ha

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

for alle t og sett opp et uttrykk for partikkelens forventede posisjon på x -aksen. Hva slags benevning må $|\Psi|^2$ ha?



En differensiallikning der den ukjente er en funksjon av flere variable, kalles en **partiell differensiallikning**. Det første vi må gjøre, er å dechiffre uttrykkene

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}(x, t) \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x, t)$$

Disse leses henholdsvis “ Ψ derivert med hensyn på t ” og “ Ψ dobbelderivert med hensyn på x ”, og kalles **partiellderiverte**. Definisjonen på partiellderivert med hensyn på t er

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}(x, t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\Psi(x, t+h) - \Psi(x, t)}{h}$$

og dette er lett å utføre i praksis:

https://en.wikipedia.org/wiki/Partial_derivative#Example

Vi skal studere derivasjon og integrasjon i kvalmende detalj i neste semester, men denne økten kan du se på som en slags prekondisjonering. La oss nå innføre notasjonen

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{og} \quad \Psi' = \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

En klassisk teknikk for å løse partielle differensiallikninger kalles **separasjon av variable** og består i å anta at løsningen kan skrives som et produkt av funksjoner av hver variabel:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$

- 2] Bruk definisjonen av partiellderivert til å vise at dersom Ψ er et produkt av en funksjon av t og en av x :

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad (\psi = \text{“lille” psi})$$

er

$$\dot{\Psi}(x, t) = \dot{f}(t)\psi(x) \quad \text{og} \quad \Psi'(x, t) = f(t)\psi'(x)$$



La oss herje.

- 3 Sett $\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$ inn i schrödingerlikningen og vis at

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x)$$

Det er faktisk slik at både

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} \quad \text{og} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x)$$

må være konstante. Hvorfor det? Og hva slags benevning har denne konstanten?

Hvis du ikke skjønnte oppgaven over, er det et hint at vi kaller separasjonskonstanten E :

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x) = E$$

- 4 Bruk likningen over til å vise at

$$f(t) = e^{-Eit/\hbar}$$

samt utlede den **tidsuavhengige Schrödingerlikningen**

$$H\psi = E\psi$$

der

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right).$$

Den tidsuavhengige schrödingerlikningen er en egenvektorlikning, der H er lineæroperatoren (denne kalles **hamiltonoperatoren**) og E er egenverdien. Energien til en bitteliten partikkel er visst alltid egenverdien til en eller annen lineæroperator.



Vi skal nå løse noe som **partikkel-i-boks-problemet**. Dette er det aller enkleste tilfellet, og du kan tenke at du har en partikkel som kan bevege seg fritt inni en "boks" med vegger i $x = 0$ og $x = \pi$, men ikke utenfor. Dette får man til ved å kreve at $|\Psi|^2 = 0$ utenfor boksen, og det man i praksis gjør er å bytte ut potensialet V med **randverdikravene**

$$\Psi(0, t) = \Psi(\pi, t) = 0,$$

slik at partikkel-i-boks-problemet kan formuleres som følger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x, t) \quad \Psi(0, t) = \Psi(\pi, t) = 0 \quad \int_0^\pi |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

Nå dukker det opp noe helt nytt, nemlig **kvantifisering**.

- 5 Bestem de tillatte energinivåene E ved å bruk randkravene

$$\Psi(0, t) = \Psi(\pi, t) = 0$$

og løsningene til den tidsuavhengige schrödingerlikningen

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + E\psi = 0.$$

Løsning av likningene for $f(t)$ og $\psi(x)$ gir integrasjonskonstanter, men vi trenger bare en av dem siden den endelige løsningen er produktet av f og ψ . Bornfortolkningen gir oss denne konstanten.

- 6 Bruk kravet om at $|\Psi|^2$ skal være en sannsynlighetstetthet til å vise at løsningen til partikkel-i-boks-problemet er

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-E_n i t / \hbar} \sin nx = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-i \frac{\hbar}{2m} n^2 t} \sin nx$$



De forskjellige løsningene Ψ_n er bølgefunksjoner som korresponderer til partikkelens forskjellige tillatte energinivåer. Du lurer sikkert på hvorfor dette er en naturlig fortsettelse av økten om komplekse indreprodukter. Grunnen er at kvantekjemifolk er så opptatt av indreprodukter at de har laget en egen notasjon for det:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \phi \, dx$$

Merk at Paul Dirac har valgt motsatt konvensjon i forhold til fourieranalysen hva angår linearitet - dette indreproduktet er lineært i andre faktor.

7] Vis at bølgefunksjonene til de forskjellige energinivåene til partikkel-i-boks er ortogonale, altså at $\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = 0$ når $n \neq m$.

8] Hva er partikkel-i-boks sin forventede posisjon for de forskjellige energinivåene?

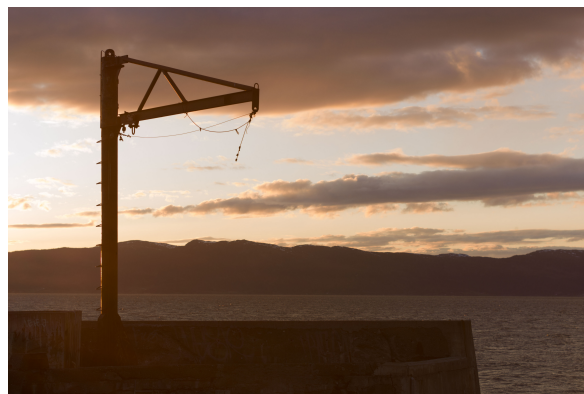
Vi kan verifisere direkte at partikkel-i-boks tilfredsstillers

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$$

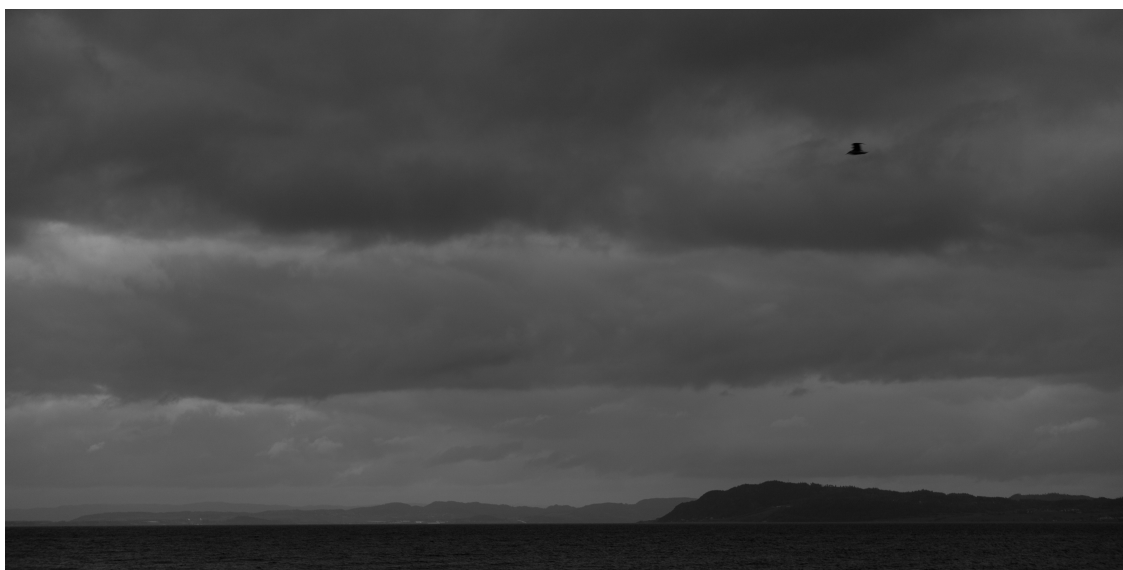
for alle energinivåer og for alle t . Men om V antas å være reell, følger det faktisk direkte av schrödingerlikningen at

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\Psi} \bar{\Psi} + \Psi \dot{\bar{\Psi}} \, dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi'' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}'' \, dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} (\Psi' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}') \, dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}') \Big|_{x=-\infty}^{x=\infty} = 0, \end{aligned}$$

altså at normaliseringen ikke ødelegges over tid.



9] Denne kommer på eksamen.



Vi kan nå spinne videre på dette og oppgave 1. Partikkel-i-boks sin forventede posisjon er

$$\int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx.$$

Informasjon om hvordan den forventede posisjonen flytter seg i tid, finnes antagelig i den tidsderiverte av denne. Så la oss derivere:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} x (\dot{\Psi} \bar{\Psi} + \Psi \dot{\bar{\Psi}}) dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x (\Psi'' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}'') dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}') dx \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi' \bar{\Psi} dx \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} \frac{\partial}{\partial x} \Psi dx \end{aligned}$$

og gange med m for å få bevegelsesmengde og herje litt med uttrykket:

$$m \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx$$

og til slutt skrive forventet posisjon slik:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} x \Psi dx$$

Nå ser vi at både x -en i forventet posisjon og den deriverte i den tidsderiverte av denne er klemt inne mellom $\bar{\Psi}$ og Ψ i noe som likner mistenkelig på et indreprodukt. Paul Dirac har selvfølgelig laget notasjon for dette også; kvantekjemifolk liker best å skrive det slik:

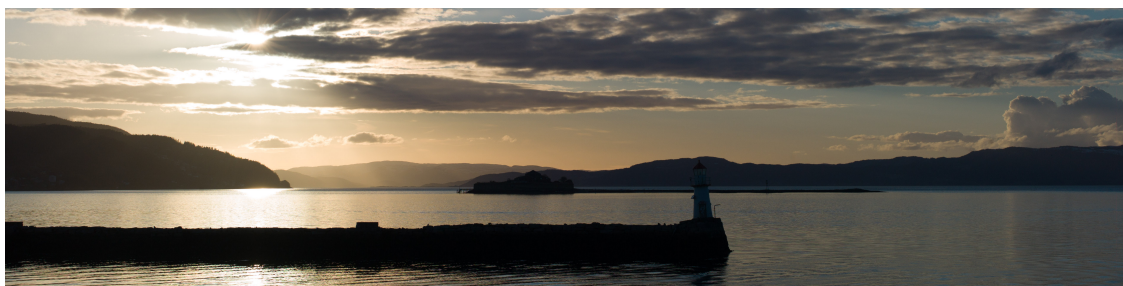
$$\langle \Psi | L | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} L \psi dx$$

Dette kalles en **kvadratisk form**, og slike skal vi studere i neste uke. De to ovennevnte lineæroperatorene er gitt ved

$$\hat{x}\Psi = x\Psi \quad \text{og} \quad \hat{p}\Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi.$$

Noen kvantekjemibøker begynner her uten særlig forklaring - de sier bare at slik er det, i kvantekjemi studerer vi egenverdiene til disse lineæroperatorene, det er de som kan måles i lab og dette er et postulat og du må bare venne deg til det. Men vi som kan fourieranalyse har noen ess i ermet.

- 10 Se nå nøye på \hat{x} og \hat{p} og så litt på regnereglene for fourieromvending.
(Forvirrende nok har hattene i \hat{x} og \hat{p} ingenting med fourieromvending å gjøre.)



Helt riktig, **bevegelsesmengde er koblet til fourieromvendingen til posisjon**. Dette er ikke så veldig overraskende for den som husker de Broglies partikkelbølgeformel:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

der λ er bølgelengde og

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

er romlig vinkelfrekvens. Dersom vi fourieromvender Ψ med hensyn på den romlige vinkelfrekvensen får vi informasjon om det romlige vinkelfrekvensinnholdet i bølgefunksjonen, og dersom de Broglie har rett, forteller altså dette oss noe om bevegelsesmengden til partikkelen. Dersom vi bruker Plancherels identitet og litt fourieromvendingsregneregler på tidsendringen av forventet posisjon, får vi

$$m \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \widehat{\Psi} k \widehat{\Psi} dk$$

og tolker vi $|\widehat{\Psi}|^2$ som en sannsynlighetstetthet (plancherel gir jo at $\int_{-\infty}^{\infty} |\widehat{\Psi}|^2 dx = 1$), er det siste leddet definitivt \hbar ganger forventet romlig vinkelfrekvens.

Heisenbergs usikkerhetsprinsipp kan nå utledes. Dette er en matematisk lov som forteller noe om en minste skranke for produktet av standardavvikene til $|\Psi|^2$ og $|\widehat{\Psi}|^2$:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} |\Psi|^2 dx && \text{delvis integrasjon} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x (\Psi' \bar{\Psi} - \Psi \bar{\Psi}') dx \\ &\leq \int_{-\infty}^{\infty} |x| (|\Psi' \bar{\Psi}| + |\Psi \bar{\Psi}'|) dx \\ &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} |x| |\Psi| |\Psi'| dx \\ &\leq 2 \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi'|^2 dx} && \text{cauchy-schwarz} \\ &= 2 \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\widehat{\Psi}'|^2 dk} && \text{plancherel} \\ &= 2 \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} k^2 |\widehat{\Psi}|^2 dk} && \text{derivasjonsregel for fourieromvendning} \\ &= 2 \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 |\Psi|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (k - k_0)^2 |\widehat{\Psi}|^2 dk} && \text{hårete variabelskifte} \end{aligned}$$

- 11] Kanskje dette kommer på eksamen, jeg må se litt hvordan dere takler det i forelesning. Det kan være denne siste var litt vel hårete, men det er et morsomt poeng at den projektive lineæralgebraen har tatt oss på en reise som begynte i elektroteknikken, men endte opp i Heisenbergs usikkerhetsprinsipp.

